Über das Verhalten einiger Bromide des Tetrahydrocarvons.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Georg-August-Universität zu Göttingen : : : Vorgelegt von

Wilhelm Jessen
aus Steinberg (Kreis Flensburg).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Göttingen 1915.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1915.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meinen Eltern.

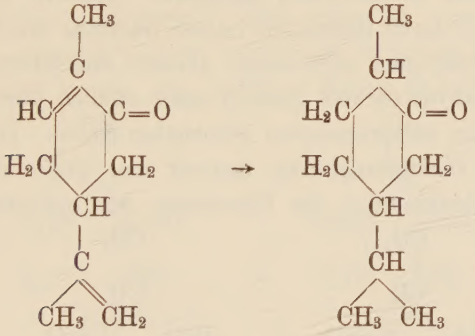
Die vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium zu Göttingen von Anfang Februar 1915 bis Anfang Juli 1915 auf Veranlassung des Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. O. Wallach ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Geheimrat Wallach für die mannigfachen wissenschaftlichen Anregungen und für das mir stets in so reichem Maße bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

A. Über das Tetrahydocarvon.

Theoretischer Teil.

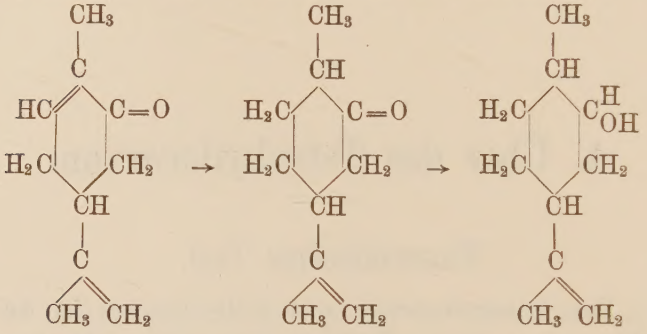
Das Tetrahydrocarvon auch p-Menthanon-2 ist das vollkommen gesättigte Keton der Carvonreihe. Als Ausgangsmaterial für das Tetrahydrocarvon kommt zunächst das natürlich vorkommende Carvon in Betracht.



Carvon Tetrahydrocarvon

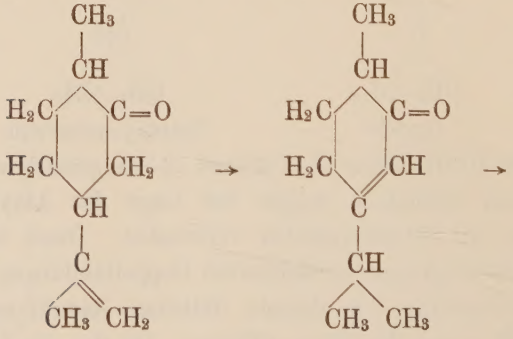
Die Überführung des Carvons in das gesättigte Keton war nun anfänglich wegen der Lage der Äthylenbindungen mit Schwierigkeiten verbunden. Denn nur die der Carbonylgruppe benachbarten Doppelbindungen waren bei Anwendung der damals üblichen Reduktionsmittel durch Wasserstoffaddition auflösbar. Da also die Äthylenbindung der Seitenkette der direkten Reduktion nicht

zugänglich war, so gelang es nur, das Carvon zum Dihydrocarvon resp. zum Dihydrocarveol abzuwandeln.

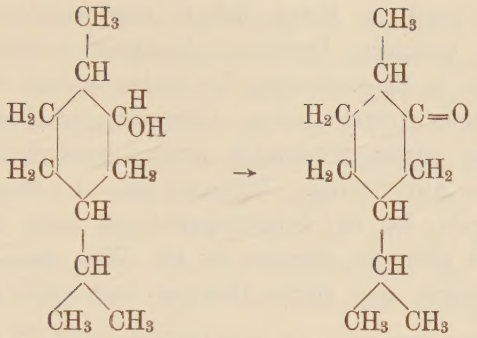


Carvon Dihydrocarvon Dihydrocarveol

Erst Wallach[1]) konnte durch Isomerisation das Dihydrocarvon zu Carvenon umlagern. Letzteres ließ sich nun leicht durch Reduktion mittels Natrium und Alkohol in den gesättigten sekundären Alkohol überführen. Von dem Tetrahydrocarveol gelangt man endlich durch Oxydation zum entsprechenden gesättigten Keton. Diese angegebene Darstellungsweise bedingt aber wegen der Lage der Äthylenbindung des Carvenons die optische Inak-



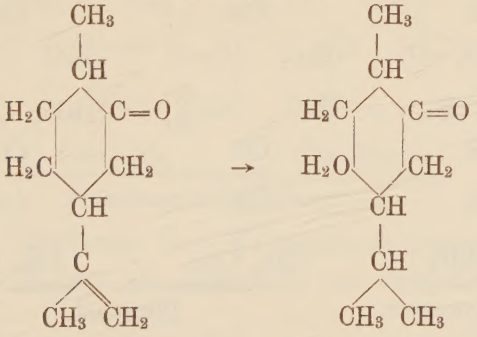
1) An. 277, 130. 133; An. 286, 130.



tivität des Tetrahydrocarvons. Es war also auf diesem Wege nur möglich, die inakt Modifikation zu erhalten.

Erst die elegante Paal'sche oder Skita'sche Methode gestattete eine direkte Abwandlung des akt.[1]) Carvons zum akt. Tetrahydrocarvon.

Anstatt vom Carvon selbst ging ich vom Dihydrocarvon aus, welches sich leicht nach Skita mit Palladiumwasserstoff in das akt. gesättigte Keton überführen ließ.



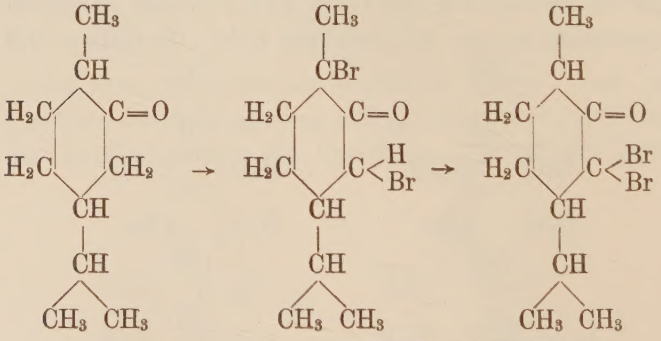
Dihydrocarvon Tetrahydrocarvon

In derselben Weise wurde das inakt. Tetrahydrocarvon durch Reduktion von Carvenon erhalten.

1) An. 381. 64.

Das gesättigte Keton lieferte nun leicht ein- und mehrfach bromierte Derivate. Zunächst wurden beim Bromieren in Eisessiglösung die beiden optisch verschiedenen schön kristallinischen Dibromide erhalten. Die Bibromide zeigten hinsichtlich ihres Schmelzpunktes beträchtliche Abweichung. Während das akt. Bromid bei 82° schmolz, lag der Schmelzpunkt des inakt. Bromids bedeutend niedriger, nämlich bei 69—70°. Das akt. Dibromid zeigte eine starke Drehung nach links $[\alpha D] = -152{,}7°$.

Wie ist nun die Stellung des Broms? Bekanntlich richtet sich bei der Substitution gesättigter Ketone der Angriff des Halogens auf die der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome. Daher kommen für die beiden Dibromide nur folgende zwei Konstitutionsformeln in Betracht:



Tetrahydrocarvon Dibromid

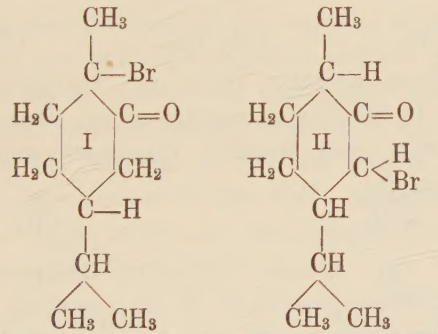
Eine Aufklärung über die Stellung des Broms mußte nun eine genaue Untersuchung des Monobromids ergeben.

Das ebenfalls nach der von Wallach angegebenen Methode durch Bromieren in Eisessiglösung erhaltene

Monobromtetrahydrocarvon bildete ein schweres farbloses Öl, das nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

Nun war nach einer bereits von Bouveault[1]) angegebenen Bromierungsmethode von Kötz[2]) und Steinhorst ein Monohalogensubstitutionsprodukt des inakt. Tetrahydrocarvons gewonnen und näher untersucht worden. Bevor ich aber weiter darauf eingehe, will ich zunächst eine Übersicht geben über die Möglichkeiten des Eintritts des Broms und der daraus resultierenden Abwandlungsprodukte bei einer Abspaltung von Bromwasserstoff.

Es galt zu entscheiden, ob der Eintritt des Halogens in den Ring tertiär bei 1 (I) oder sekundär bei 3 (II) erfolgt:



Monobromtetrahydrocarvon

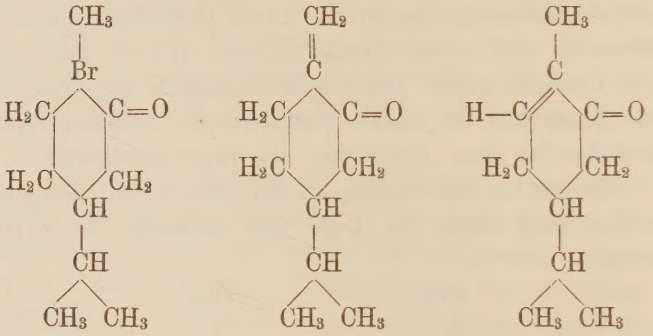
Eine Aufklärung über die bestimmte Stellung des Broms mußte jetzt eine Abspaltung von Bromwasserstoff ergeben.

I. Befindet sich das Halogen in tertiärer Stellung also in 1, so kann die Halogenwasserstoffabspaltung nach zwei Richtungen erfolgen: einmal kann eine Abspaltung

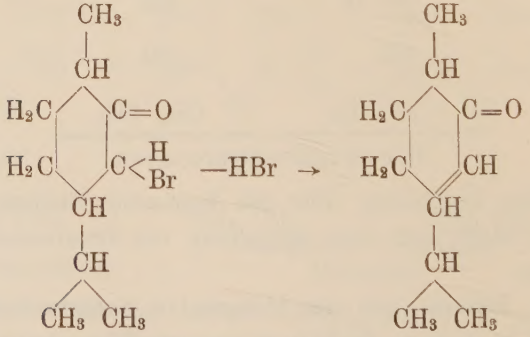
1) Compt. rend. 142, 1086.

2) Diss. 1910.

zur Methylgruppe erfolgen unter Bildung einer ungesättigten Bindung in der Seitenkette — ein selten beobachteter und daher sehr unwahrscheinlicher Vorgang — oder es muß unter Bildung der Doppelbindung im Kern das Carvotanaceton entstehen.



II. Noch einfacher liegen die Verhältnisse, wenn das Brom in Stellung 3 eingetreten ist; dann kann sich beim Austritt eines Moleküls Bromwasserstoff nur das Carvenon bilden.



Nun konnten Kötz und Steinhorst bei dem nach der von Bouveault[1]) angegebenen Methode dargestellten

1) Bouveault u. Chereau Comp. rend. 142, 1086.

inakt. Monobromtetrahydrocarvon die Stellung des Broms in 1. einwandsfrei nachweisen. Es gelang ihnen nämlich durch Abspaltung von Halogenwasserstoff das Monobromid in das inakt. Carvotanaceton überzuführen.

Kötz unternahm die direkte Bromierung des Tetrahydrocarvons bei Gegenwart von gefälltem Calciumkarbonat, weil er annahm, daß sich nur dann glatte Umsetzungen beim Bromieren erzielen ließen, wenn der entstehende Bromwasserstoff durch Zusatz von Calciumkarbonat gebunden wird.

Nun konnte ich im Laufe meiner Arbeit zeigen, daß die von Kötz verwandte umständliche Methode in diesem Falle zwecklos war, und daß durch direktes Bromieren in Eisessiglösung dasselbe Resultat viel bequemer erreicht wurde.

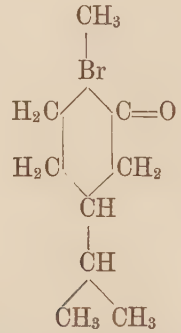
Da ich nun mit der Möglichkeit rechnen mußte, daß 1) die Art des Bromierens auf den Eintritt des Halogens einen Einfluß ausüben könnte, und daß 2) eine Vakuumdestillation des Bromids — wie sie zwecks Reinigung von Kötz unternommen worden war — umlagernd wirken könnte, so mußte noch mal eine genaue Untersuchung des Monobromids durchgeführt werden.

Von dem nach der Wallachschen Methode in Eisessiglösung dargestellten akt. Monobromtetrahydrocarvon wurde nun ein Teil durch Destillation im Vakuum gereinigt. Eine Bromwasserstoffentziehung mittels geschmolzenem Natriumacetat und Eisessig führte jetzt zum akt. Carvotanaceton, was ich durch den Schmelzpunkt seines Semicarbazons und durch eine Mischprobe beweisen konnte.

Zu demselben Resultat gelangte ich, wenn ich auf das direkt abgehobene Bromid geschmolzenes Natriumacetat und Eisessig einwirken ließ. Insofern kann man die Bildung des Carvotanacetons als höchst erfreulich be-

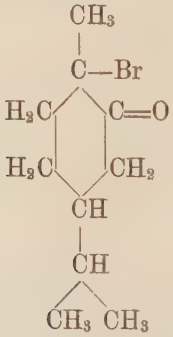
zeichnen, als sie eine neue und höchst bequeme Darstellungsweise dieses sonst schwer zugänglichen Ketons gestattet.

Auf Grund angeführter Untersuchungen kann man dem Tetrahydrocarvonmonobromid nur folgende Konstitution zuschreiben:

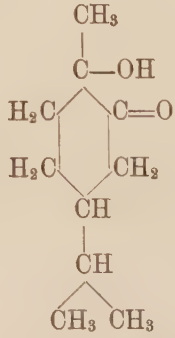


Tetrahydrocarvonmonobromid.

Damit ist ebenfalls die Konstitution des durch Umsetzung mit verdünnter wäßriger Kalilauge erhaltenen Oxyketons geklärt.



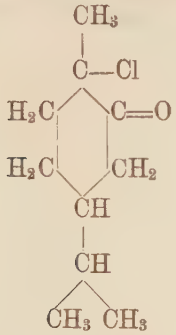
Monobromid.



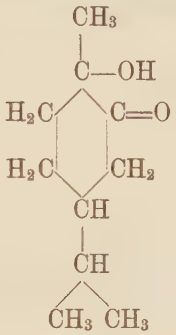
Oxyketon.

Dieser angeführte Ketoalkohol ist übrigens auch schon von Kötz dargestellt worden und zwar durch Verseifung

des — nach der von Kötz stets verwandten Methode — gewonnenen Chlor-1-p-menthanon-2 mittels Pottasche:

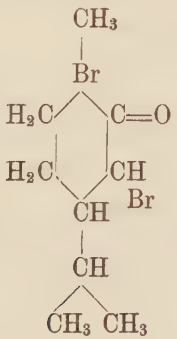


Chlor-1-p-Menthanon-2.



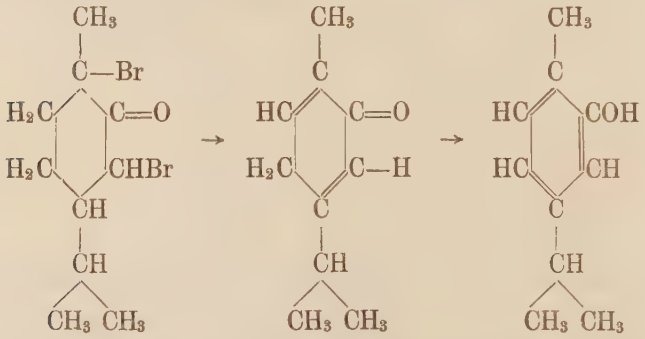
Oxyketon.

Nachdem so die Stellung des Broms im Monobromid aufgeklärt ist, kann man daraus einwandsfrei Rückschlüsse auf die Konstitution des Tetrahydrocarvondibromids ziehen. Dazu mußte ich allerdings zunächst den Beweis erbringen, daß sich das Monobromid bei weiterem Bromieren mit der berechneten Menge Brom in das vorhin erwähnte Bibromid überführen ließ. Da sich nun in der Tat das entsprechende Dibromid isolieren ließ und durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert werden konnte, kommt dem Tetrahydrocarvondibromid mit großer Wahrscheinlichkeit folgende Konstitution zu:



Tetrahydrocarvondibromid.

Bei einer Bromwasserstoffabspaltung mit geschmolzenem Natriumacetat und Eisessig ging das Dibromid quantitativ in Carvakrol über. Dieser Vorgang läßt sich leicht deuten durch Umlagerung der Doppelbindung und gleichzeitiger Enolisierung:



Der Übergang ist nichts Verwunderliches, und analog ist bereits von Fräulein Dr. Gerhardt im hiesigen Laboratorium die Bildung von Thymol aus dem Menthondibromid schon durch Erhitzen festgestellt worden.

Die Möglichkeiten bei der Umsetzung des Dibromids mit verdünnter Kalilauge sind natürlich sehr ausgedehnt; zum Teil konnte das Brom durch Hydroxyl substituiert werden, zum Teil konnte die verdünnte Kalilauge Bromwasserstoffentziehend wirken. Auf diese Weise würde man entweder ein Ketoglykol oder ein Oxyketon erwarten müssen.

Wie verhielt sich nun das Experiment dazu?

Bei dem ersten Umsetzungsversuch wurde das Dibromid 2—3 Stunden in der Wärme bei 100° mit verd. Kali geschüttelt. Wasserdampf trieb nun einen sehr flüchtigen Körper über, der zum großen Teil bereits im Kühler zu schönen weißen Kristallen erstarrte. Durch

scharfes Absaugen konnte der Körper von beigemengtem Öl getrennt werden. Aus Methylalkohol umkristallisiert, erhielt man ihn in Form von langen schönen Nadeln vom Schmelzpunkt = 82°.

Die Erwartung, ein ungesättigtes Oxyketon oder ein Ketoglykol vor sich zu haben, erfüllte sich nicht. Denn mit Semicarbazid geschüttelt, lieferte der bei 82° schmelzende Körper — den ich der Einfachheit halber und im Gegensatz zu seinem niedriger schmelzendem Stereoisomeren β als α-Körper bezeichnen will — kein Semicarbazon und zeigte auch sonst keine Ketoneigenschaften.

Gegen Permanganat erwies er sich ungesättigt, reduzierte ammoniakalische Silbernitratlösung zu einem schönen Silberspiegel und war in Alkalien leicht löslich. Ein eigentümliches Verhalten beobachtete Herr Geheimrat Wallach gegen Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung. Ganz überraschend wirkte der α-Körper auf Phenylhydrazin und Essigsäure kondensierend unter Bildung von Acetylphenylhydrazin, wofür der Beweis durch eine Analyse sowie durch Vergleich der Schmelzpunkte erbracht werden konnte. In kleinen Mengen ließ er sich nach Skita mit Palladiumwasserstoff reduzieren und lieferte ein gesättigtes, außerordentlich flüchtiges, schwach gelb gefärbtes Öl, welches aber vorläufig nicht weiter untersucht wurde.

Zu diesem bei 82° schmelzendem Körper konnte auf folgende Weise ein Stereoisomeres vom Schmelzpunkt 36—38° isoliert werden.

Wie schon vorhin erwähnt, konnte der α-Körper durch Absaugen von einem gelben, eigentümlich riechendem Öl getrennt werden. Dies Öl wurde jetzt in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb

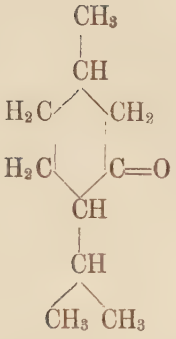
ein gelbes Öl, das bald kristallinisch erstarrte. Aus Methylalkohol, worin der Körper äußerst leicht löslich war, erhielt man ihn in schönen großen durchsichtigen Kristallen vom Schmelzpunkt 36—38°.

Da diese Kristalle genau dieselben Eigenschaften aufwiesen, wie sie für den bei 82° schmelzenden Körper charakteristisch sind, und da eine dauernde Schmelzpunktserhöhung beobachtet wurde, die höchtwahrscheinlich durch einen langsamen Übergang der niedriger schmelzenden in die höher schmelzende Modifikation verursacht wird — so darf wohl der Schluß gezogen werden, daß es sich hier um zwei stereoisomere Modifikationen eines und desselben Körpers handelt.

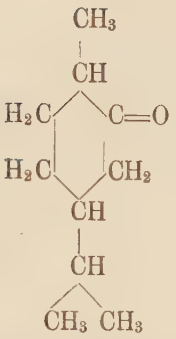
Diese beiden Stereoisomeren wurden nun sowohl beim akt. wie beim inakt. Tetrahydrocarvondibromid erhalten, denn die Umsetzungsprodukte zeigten denselben Schmelzpunkt, und eine Mischprobe ergab keine Depression. Die Identität wurde weiter von Herrn Geheimrat Wallach durch eine optische Untersuchung, die auch die Umwandlungsprodukte des akt. Tetrahydrocarvons als vollkommen inakt. erwies, bestätigt.

Ebenso ergab ein Umsetzungsversuch mit überschüssigem Natriummethylat — neben einem nicht weiter untersuchtem Öl — dasselbe Resultat.

Zu derselben Zeit wurde nun im hiesigen Laboratorium von Herrn Geheimrat Wallach und Fräulein Dr. Gerhardt das Menthon — das Isomere des (Carvons) des Tetrahydrocarvons — untersucht.



Menthon.



Tetrahydrocarvon.

Ganz unerwartet erhielten sie bei der Behandlung des Menthondibromids mit wäßrigem Kali dieselben Abwandlungsprodukte, wie sie aus dem Tetrahydrocarvondibromid gewonnen waren. An dieser Stelle will ich aber nicht näher auf diese eigenartige Erscheinung eingehen, sondern zunächst die weiter beobachteten Übergänge und weiteren Umsetzungsprodukte des Dibromids zu Ende führen.

Es konnte nämlich bei der Behandlung des Bromids in der Wärme neben den schon oft erwähnten und näher charakterisierten Körpern $C_{10}H_{16}O_2$ eine gesättigte Oxysäure $C_{10}H_{18}O_3$ gewonnen werden. Die als Nebenprodukt erhaltene Säure ließ sich im Vakuum unzersetzt destillieren und zeigte nach mehrfachem Umkristallisieren aus Ligroin und schließlich aus Wasser einen scharfen Schmelzpunkt bei 100°.

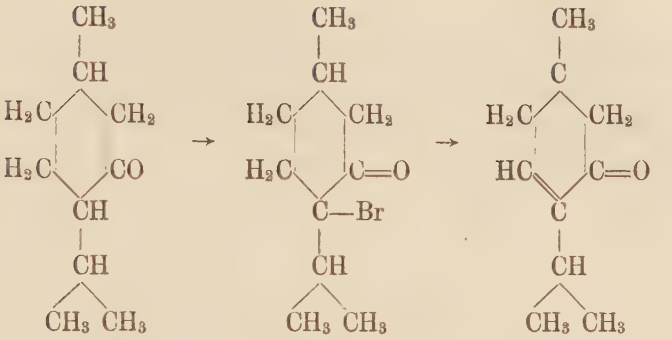
Für die Bildung der Säure waren nun zwei Möglichkeiten theoretisch denkbar. Entweder ist sie primär aus dem Dibromid oder sekundär unter dem Einfluß der überschüssigen Kalilauge in der Wärme aus den stereoisomeren Körpern $C_{10}H_{16}O_2$ entstanden.

Die Beantwortung dieser Frage war aus verschiedenen Gründen, besonders zur Klärung der Konstitution von außerordentlichem Interesse. Zur Entscheidung wurden nun Versuche nach zwei Richtungen gemacht. Einmal wurde das Dibromid nicht bei 100°, sondern bei Zimmertemperatur mit verdünnter Kalilauge geschüttelt; das andere Mal wurde versucht, durch Kochen mit konz. Kali die Stereoisomeren $C_{10}H_{16}O_2$ in die Oxysäure überzuführen.

Beide Versuche ergaben nun übereinstimmend die sekundäre Bildungsweise der Oxysäure; denn im ersten Fall war fast keine Säurebildung eingetreten und im andern Fall waren die Körper $C_{10}H_{16}O_2$ zu einem großen Teil in Säure abgewandelt.

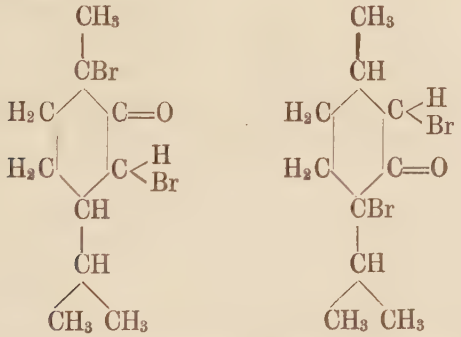
Wenn man jetzt auf Grund dieses beobachteten Tatsachenmaterials für die Zwischenprodukte $C_{10}H_{16}O_2$ wie für die Oxysäure $C_{16}H_{18}O_3$ eine Konstitutionsformel aufstellen will, so stößt man auf erhebliche Schwierigkeiten. Vorläufig unerklärt ist vor allen Dingen, wie schon angegeben, warum sowohl das Tetrahydrocarvon- wie das Menthondibromid dieselben Abwandlungsprodukte ergeben. Die Bromide sind nämlich grundverschieden und zeigen sowohl hinsichtlich ihrer Schmelzpunkte sowie ihrer optischen Aktivität bedeutende Abweichungen.

Nun haben Kötz und Steinhorst analog wie beim Tetrahydrocarvon- auch beim Menthonmonobromid die Stellung des Broms festgestellt. Denn durch Abspaltung von Halogenwasserstoff erhielten sie aus dem Monobromid das Δ^4-Menthenon-3, damit hatten sie die Stellung des Broms als tertiär in 4 erwiesen.



Menthon. Monobromid. Δ^4-Menthenon-3.

Jetzt ist dem Menthondibromid folgende Konstitution zuzuschreiben:



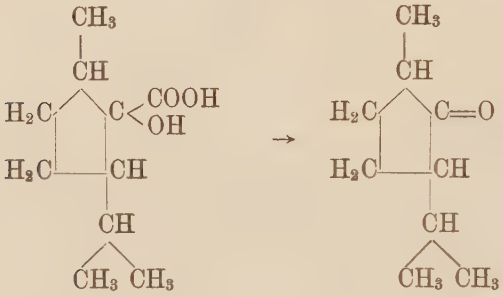
Tetrahydrocarvondibromid. Menthondibromid.

Auf welche Weise nun aus diesen beiden vollkommen verschiedenen Bromiden dieselben Abwandlungsprodukte entstehen können, bedarf noch einer weiteren Aufklärung und ist sicher nur mit Hilfe komplizierter Umlagerungen denkbar.

Als einen großen Fortschritt war es nun zu bezeichnen, als es Herrn Geheimrat Wallach und Fräulein

Dr. Gerhardt gelang, die gesättigte Oxysäure $C_{10}H_{18}O_3$ in Dihydrocampherphoron durch Oxydation abzuwandeln.

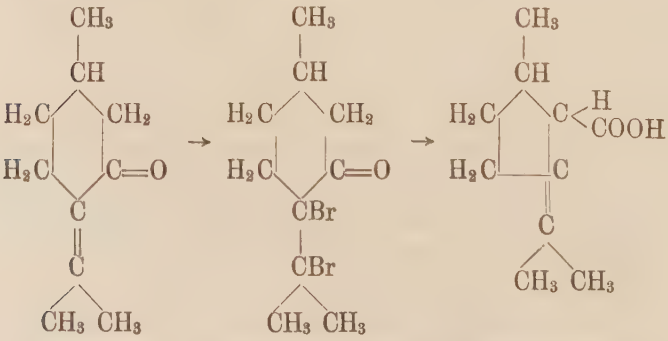
Auf diese Weise konnten sie die Säure als eine gesättigte pentazyklische α-Oxysäure folgender Konstitution bestimmen:



α-Oxysäure. Dihydrocampherphoron.

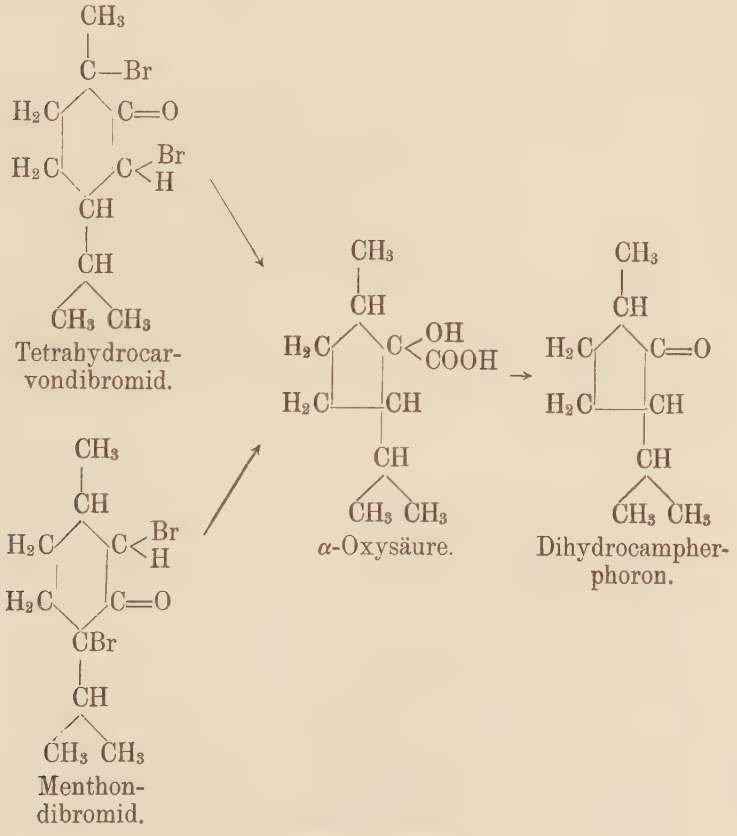
Wir haben also hier den sehr interessanten Fall des Übergangs eines 6. Ringes in einen 5. Ring, wie er in der Terpenchemie mehrfach beobachtet ist.

Als analoges Beispiel sei hier an den von Wallach eingehend studierten Übergang von Pulegon über das Pulegondibromid in Pulegensäure erinnert:



Pulegon. Pulegondibromid. Pulegensäure.

Wenn es nun auch Wallach gelungen war, die Konstitution der α-Oxysäure festzulegen, so bedarf doch sowohl der interessante wie komplizierte Reaktionsverlauf, wie auch die Konstitution der beiden stereoisomeren Zwischenprodukte einer weiteren Aufklärung, die die noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen vielleicht erbringen werden:



Experimenteller Teil.

I. Darstellung des akt. Tetrahydrocarvons.

250 g käufliches Dihydrocarvon wurden nach bekannter Vorschrift von Skita mit Palladiumwasserstoff reduziert. Als die Wasserstoffaufnahme nach 3—4 Tagen vollendet war, wurde mit Wasserdampf destilliert. Nachdem darauf mit Permanganat geringe ungesättigte Bestandteile fortoxydiert waren, ging mit Wasserdampf vollkommen gesättigtes Keton über. Ausbeute fast quantitativ.

Darstellung des akt. Tetrahydrocarvonmonobromids.

30 g akt. Tetrahydrocarvon in 150 ccm Eisessig gelöst, wurden unter Eiskühlung vorsichtig bromiert. Unter Umschütteln wurden tropfenweise die auf zwei Atome (= 10,4 ccm) berechnete Menge Brom zugegeben. Bei den ersten Tropfen dauerte die Entfärbung länger, später trat sie fofort ein. In Eiswasser gegossen, schied sich ein schweres Öl ab, welches nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Das Bromid wurde abgehoben, zur Entfernung der Essigsäure mehrfach mit Wasser und dann mit Soda gewaschen.

a) Darstellung des akt. Oxyketons durch Umsetzung mit verd. Kalilauge.

Das abgehobene akt. Monobromtetrahydrocarvon wurde jetzt mit der $1^1/_2$fachen Menge 4%. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Nach 4—5 Stunden hatte sich das Bromid vollkommen umgesetzt und das Reaktionsprodukt schwamm auf der Kalilauge. Wasserdampf führte jetzt das Oxyketon als angenehm riechendes gelb gefärbtes Öl über. Das Destillat wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Das Ketol destillierte bei 13 mm zwischen 109—112° über.

Analyse:

CO_2 = 0,4070 g, H_2O = 0,1507 g, Subst. = 0,1568 g.

C = 70,79%, H = 10,75%.

Ber. auf $C_{10}H_{18}O_2$: C 70,53% H = 10,66%.

Die durch Herrn Geheimrat Wallach bestimmten Konstanten wiesen folgende Werte auf:

d_{20} = 0,9775,

n_D = 1,4690.

M gef. = 48,43.

Ber. auf $C_{10}H_{18}O_2$ M = 47,74.

Wie aus diesen angeführten Daten deutlich hervorgeht, war das Ketol noch nicht genügend rein.

Darstellung des Semicarbazons.

6 g akt. Keton wurden mit der gleichen Menge Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt. Das Semicarbazon bildete sich erst nach längerem Stehen und

zeigte nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methylalkohol einen unscharfen Schmelzpunkt. 180—182°.

Darstellung des Oxims.

10 g Keton wurden mit der $1^1/_2$fachen Menge freiem Hydroxylamin — dargestellt aus der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat in wäßriger Lösung und einer methylalkoholischen Natriummethylatlösung —, mehrere Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Dann wurde der überschüssige Methylalkohol abdestilliert und das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen. Dabei schied sich das Oxim in Form dicker Öltropfen ab, die nicht kristallinisch erstarrten.

b) Akt. Carvotanaceton aus dem akt. Tetrahydrocarvonmonobromid durch Umsetzung mit Natriumacetat.

Das nach der Wallach'schen Methode in Eisessiglösung dargestellte akt. Monobromid wurde zunächst in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das zurückgebliebene Öl im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge Bromid ging unzersetzt bei 12 mm von 130—136° über; Kötz und Steinhorst geben für das inakt. Monobromid den Siedepunkt bei 14 mm zwischen 138—140° an.

Das so durch Destillation im Vakuum gereinigte Bromid wurde zwecks Bromwasserstoffabspaltung $^1/_4$ Stunde mit der doppelten Menge geschmolzenem Natriumacetat und Eisessig unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde zum Lösen des abgeschiedenen Bromnatriums die nötige Menge Wasser gegeben, und mit

Wasserdampf das ungesättigte Keton abgeblasen, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Beim Destillieren wurde die Hauptmenge Carvotanaceton bei 228—236° aufgefangen. Zur Reinigung wurde das Keton in das Semicarbazon verwandelt. Erst nach längerem Stehen trat Semicarbazonbildung ein. Für das Semicarbazon erwies sich nun folgende Reinigungsmethode als sehr vorteilhaft: Seine essigsaure Lösung wurde zunächst mit Soda schwach alkalisch gemacht und mit Wasserdampf die Verunreinigungen entfernt. Darauf wurde durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure und Wasserdampfdestillation das reine Keton regeneriert. Mit Semicarbazid geschüttelt trat jetzt schnell Semicarbazonbildung ein. Nach zweimaligem Umkristallisieren zeigte das Semicarbazon den Schmelzpunkt 171—173°; eine Mischprobe mit dem Semicarbazon des akt. Carvotanacetons ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes; somit können sie als vollkommen identisch betrachtet werden.

II. Darstellung des inakt. Tetrahydrocarvons.

Das von der Firma Schimmel & Co in Leipzig gelieferte Carvenon wurde durch Wasserdampfdestillation gereinigt und nach Skita unter Zugabe von etwas Methylalkohol reduziert. Die Reduktion verlief sehr lebhaft. In 2—3 Tagen konnten glatt 250 g Carvenon hydriert werden. Hörte die Absorption von Wasserstoff auf, so wurde das Keton mit verdünntem Kaliumpermanganat bis zur Violettfärbung geschüttelt, um die letzten Reste ungesättigten Ketons zu entfernen, mit Wasserdampf destilliert und abgehoben. Das so gewonnene inakt. Tetra-

hydrocarvon konnte ohne jegliche weitere Reinigung gleich weiter verarbeitet werden.

a) Darstellung des inakt. Monobromids und Überführung in das inakt. Carvotanaceton.

Das inakt. Tetrahydrocarvonmonobromid konnte nach der für das akt. Bromid angegebenen Vorschrift erhalten werden. Durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittels geschmolzenem Natriumacetat und Eisessig unter Bildung des inakt. Carvotanacetons, konnte es als mit dem im theoretischen Teil beschriebenen von Kötz und Steinhorst erhaltenen Bromid als identisch angesehen werden. Damit war zugleich der Beweis erbracht, daß die von Bouveault angegebene und von Kötz verwendete Methode der Halogenisierung in Gegenwart von Calciumkarbonat in diesem Fall zwecklos war.

Inakt. Dibromid aus dem inakt. Monobromid.

10 g abgehobenes Tetrahydrocarvonmonobromid wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und mit der auf 2 Atome berechneten Menge Brom versetzt. Beim Gießen auf Eiswasser begann das entstandene Bibromid bald kristallinisch zu erstarren. Das Bromid wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol schmolz es bei 67—69° und ergab mit dem inakt. Tetrahydrocarvondibromid keine Schmelzpunktserniedrigung.

b) Inakt. Oxyketon aus dem inakt. Tetrahydrocarvon-monobromid.

Durch 4—5stündiges Schütteln bei Zimmertemperatur mit verd. Kalilauge wurde das Monobromid in das entsprechende Oxyketon übergeführt, das, wie auch zu erwarten war, dieselben Eigenschaften zeigte, wie das akt. Ketol.

Das Keton wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers ging das Oxyketon bei 18 mm im luftverdünntem Raume zwischen 118—122° über.

Analyse:

$CO_2 = 0{,}3838$ g $H_2O = 0{,}1398$ g Substanz = 1481 g.

C = 70,67 % H = 10,57 %.

Ber. auf $C_{10}H_{18}O_2$: C = 70,53 % H = 10,66 %.

Weitere Reaktionen des inakt. Ketoalkohols.

1. Mit Semicarbazid reagierte es nach langem Stehen unter Bildung des Semicarbazons.

2. Beim Erwärmen mit freiem Hydroxylamin — dargestellt aus der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und einer methylalkoholischen Natriummethylatlösung — trat Oximbildung ein, welches sich dadurch vom akt. Oxim unterschied, daß es nach langem Stehen kristallisierte.

3. Beim Erwärmen mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung entstand ein schöner Silberspiegel.

4. Beim Versetzen mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung konnte die Bildung von Acethylphenylhydrazin konstatiert werden. Aus dem Reaktionsprodukt ließen

sich nämlich nach längerem Stehen Kristalle isolieren, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methylalkohol in schönen weißen Blättchen den Schmelzpunkt 128—129° ergaben; für Acethylphenylhydrazin Smp. = 128—130°. Allerdings ist diese Bildung nicht ganz einwandsfrei, weil sie auf Beimengungen des Ketoalkohols — nämlich auf den Umsetzungsprodukten des Dibromids, dem, wie ich später zeigen werde, diese eigenartige Wirkung zukommt — beruhen konnten.

Wenn auch kein strikter Beweis dafür erbracht werden konnte, so ist das von mir erhaltene und näher untersuchte Oxyketon ohne Zweifel als mit dem von Kötz und Steinhorst auf anderem Wege gewonnenen Ketoalkohols als identisch zu betrachten. Sie erhielten nämlich durch Chlorierung des Tetrahydrocarvons bei Gegenwart von gefälltem Calciumkarbonat ein inakt. Monochlortetrahydrocarvon, das sie durch Verseifung mit Pottasche in den entsprechenden Ketoalkohol überführten. Den Beweis für die Konstitution dieses Alkohols konnten sie durch Abspaltung von Wasser mittels wasserfreier Oxalsäuse und Abwandlung in das inakt. Carvotanaceton erbringen.

Da sie aber leider keine Eigenschaften des Oxyketons angeben, und keine Derivate herstellten, konnte auf diese Weise kein Vergleich durchgeführt werden.

Das akt. und das inakt. Tetrahydrocarvondibromid.

a) Darstellung des akt. Bibromids.

50 g akt. Tetrahydrocarvon wurden in 250 ccm Eisessig gelöst. Zu dieser Auflösung wurden ohne besondere Kühlung tropfenweise die berechnete Menge Brom

= 34,5 ccm unter Umschütteln zugefügt. Bei zu schnellem Bromieren trat eine starke Erwärmung ein, da nun zu starke Erwärmung für die Bromierung schädlich war, mußte man vor weiterem Zugeben des Broms einen Augenblick abkühlen lassen. Nach beendeter Reaktion wurde das überschüssige Brom mit schwefliger Säure entfernt. Auf Eis gegossen fiel das Bromid sofort fest aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren wurde ein schneeweißes schönes Produkt vom Schmelzpunkt 82° erhalten.

Brombestimmung:

0,2295 g Substanz gaben 0,2784 g Br.

Gefunden Br = 51,62 %.

Berechnet auf $C_{10}H_{16}OBr_2$: Br = 51,24 %.

Die physikalischen Konstanten ergaben folgende Werte:

d = 0,7915 L (Äther) = 5,4248 g

t = 20° Subst. = 1,0122 g

α_D = — 19°

$[\alpha_D]$ = —152,7°.

b) Darstellung des inakt. Dibromids.

In ganz analoger Weise wie das akt. wurde auch das inakt. Dibromid erhalten. Auf Eis gegossen begann es bald fest zu werden. Aus Methylalkohol kristallisierte es in langen schönen Nadeln, die nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 69—70° schmolzen.

Brombestimmung:

0,2103 g Substanz gaben 0,2544 g AgBr.

Gefunden Br = 51,48 %

Ber. auf $C_{10}H_{16}OBr_2$ Br = 51,24 %.

Umsetzung des akt. Tetrahydrocarvondibromids mit verdünnter Kalilauge.

30 g Dibromid wurden in einer Lösung von 20 g Kali in 800 ccm Wasser in einem Kupfergefäß durch Wasserdampf auf 100° erwärmt und 2—3 Stunden in der Wärme geschüttelt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasserdampf aus dem Kupfergefäß ein leicht flüchtiges Öl übergetrieben, welches schon zum großen Teil im Kühler erstarrte. Das Destillat wurde durch scharfes Absaugen von einem gelb gefärbten Öl getrennt.

1. Untersuchung der wasserdampfflüchtigen Umwandlungsprodukte.

Nach dem Absaugen verblieb auf dem Filter ein schöner weißer Körper, der aus Methylalkohol in prachtvollen Nadeln kristallisierte und den Schmelzpunkt 81—82° zeigte. Eine Mischprobe mit dem aus dem Menthondibromid erhaltenen Umwandlungsprodukt ergab keine Schmelzpunkterniedrigung.

Im abgesaugten Filtrat befand sich ein hellgelb gefärbtes Öl von eigentümlichem Geruch Es wurde in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers begann der bleibende Rückstand bald kristallinisch zu erstarren. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol, worin der Körper sehr leicht löslich war, kam er in durchsichtigen derben Kristallen wieder heraus, vom Schmelzpunkt 36—38°. Auch hier konnte die Identität durch eine Mischprobe mit dem aus dem Menthondibromid dargestellten Körper bewiesen werden.

Nach längerem Liegen im Exsikkator wurde eine dauernde Schmelzpunktserhöhung konstatiert, die durch

Liegen in Natronlauge beschleunigt wurde. Nach 14tägigem Stehen im Exsikkator wurde z. B. der Schmelzpunkt zu 48—53° gefunden.

Untersuchung des bei 82° schmelzenden Körpers $C_{10}H_{16}O_2$.

1. Beim Schütteln mit Semicarbazid, ja selbst bei langem Stehen, trat keine Semicarbazonbildung ein, auch sonst konnten keine Ketoneigenschaften wahrgenommen werden;
2. der Körper $C_{10}H_{16}O_2$ löste sich leicht in Alkalien;
3. erwies sich gegen Permanganat ungesättigt;
4. reduzierte ammoniakalische Silbernitratlösung zu einem Silberspiel;
5. ergab mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine grüne Färbung.

6. Verhalten gegen Phenylhydrazin.

Ein eigentümliches Verhalten zeigte der Körper bei Einwirkung von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung. Nach längerem Stehen wurden Kristalle gewonnen, die nach mehrfachem Umkristallisieren als Alkohol in Form schöner weißer Blättchen vom Schmelzpunkt 128—129° erhalten wurden.

Für Acetylphenylhydrazin Smp. = 128—130°.

Analyse:

CO_2 = 0,2414 g, H_2O = 0,0624 g, Subst. = 0,1025 g.

C = 64,23 % H = 7,04 %

Stickstoffbestimmung:

Angewandt 0,1318 g.

Gefunden v = 21,8 ccm, b = 748 mm; t = 17,5°.
Gefunden N = 18,54 %.

Für Acetylphenylhydrazin $C_8H_{10}N_2O$:

Ber.:	Gef.:
C = 64,00 %	C = 64,23 %
H = 6,67 %	H = 7,04 %
N = 18,66 %	N = 18,54 %.

7. Reduktionsversuch nach Skita.

1 g Substanz wurden in methylalkoholischer Lösung nach Skita reduziert. Nachdem die Wasserstoffaufnahme aufgehört hatte — was ziemlich lange Zeit in Anspruch nahm —, wurde mit Wasserdampf destilliert. Es ging ein gesättigtes, schon mit Methylalkohol flüchtiges Öl über.

Wie nun Frl. Dr. Gerhardt beobachtete, war es nur möglich geringe Mengen höchstens bis zu 1 g auf einmal zu reduzieren. Aus diesem Grunde war eine Darstellung größerer Mengen sehr mühsam, und eine nähere Untersuchung wurde vorläufig aufgegeben.

8. Eine von Herrn Geheimrat Wallach ausgeführte optische Untersuchung ergab die vollkommene Inaktivität der Umwandlungsprodukte des akt. Bibromids.

Analysen des bei 82° schmelzenden Körpers.

I. CO_2 = 0,4008 g, H_2O = 0,1360 g, Subst. = 0,1530 g.
C = 71,44 % H = 9,94 %.

II. CO_2 = 0,5502 g, H_2O = 0,1831 g, Subst. = 0,2118 g.
C = 70,85 % H = 9,67 %.

Ber. auf $C_{10}H_{16}O_2$: C = 71,37 %, H = 9,59 %.

Demnach handelt es sich um einen Körper von der Molekularformel $C_{10}H_{16}O_2$.

Analyse und Untersuchungen für das niedriger schmelzende Produkt.

Eine genaue systematische Untersuchung ergab nun sämtliche chemische Eigenschaften, wie sie für den bei 82° schmelzenden Körper charakteristisch sind. Deshalb darf wohl mit Recht der Schluß gezogen werden, daß er nur eine niedriger schmelzende Modifikation darstellt. Gestützt wird diese Annahme noch durch die oben erwähnte Schmelzpunktserhöhung beim Liegen im Exsikkator.

Analyse:

CO_2 = 0,3387 g, H_2O = 1100 g, Subst. = 0,1294 g.

C = 71,39 % H = 9,52 %.

Ber. auf $C_{10}H_{16}O_2$ C = 71,37 %: H = 9,59 %.

2. Untersuchung des alkalischen Rückstandes bei der Umsetzung des akt. Dibromids.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation bei der Behandlung des Bromids mit verd. Kalilauge wurde jetzt nach dem Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterließ ein braun gefärbtes Öl, welches nach längerem Stehen zu kristallisieren begann. Durch die Löslichkeit in Alkalien und durch das in Wasser leicht lösliche Silbersalz, wurde es als eine Oxysäure charakterisiert. Zur Reinigung wurde die Säure im Vakuum im Eikölbchen destilliert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin wurde der Schmelzpunkt zu 94—95° gefunden. Durch weiteres Umkristallisieren aus

Wasser, aus dem die Säure in herrlichen seidigen Nädelchen kristallisierte, konnte man den Schmelzpunkt auf 100° auftreiben. Gegen Permanganat erwies sie sich vollkommen gesättigt.

Analyse:

CO_2 = 0,3840 g, H_2O = 0,1452 g, Subst. = 0,1620 g.

C = 64,64 % H = 10,02 %.

Ber. auf $C_{10}H_{18}O_3$. C = 64,47 % H = 9,75 %.

Umsetzung des Dibromids in der Kälte.

Die Annahme, daß sich die vorhin beschriebene Oxysäure sekundär aus den beiden Stereoisomeren $C_{10}H_{16}O_2$ gebildet hatte, veranlaßte einen Versuch das Bromid bei Zimmertemperatur mit Kali zu schütteln. Nach 3—4 Tagen war die Reaktion beendet. Mit Wasserdampf gingen wieder die beiden Stereoisomeren $C_{10}H_{16}O_2$ über und zwar in bedeutend besserer Ausbeute. Im Rückstand konnte so gut wie gar keine Säure isoliert werden.

Abwandlung der Körper $C_{10}H_{16}O_2$ in die α-Oxysäure $C_{10}H_{18}O_3$.

Die Aufspaltung der beiden Körper $C_{10}H_{16}O_2$ zur Säure trat bei längerem Kochen unter Rückfluß mit einem großen Überschuß stark prozentiger Kalilauge ein. Mit Wasserdampf wurde unangegriffenes Produkt abgeblasen. Die darauf durch Ansäuern gewonnene und durch Umkristallisieren gereinigte Säure konnte nun durch ihren Schmelzpunkt sowie durch eine Mischprobe mit der vorhin erwähnten α-Oxysäure als identisch erwiesen werden.

Umsetzung des inakt. Tetrahydrocarvondibromids mit verd. Kalilauge.

Die Umsetzung des inakt. Dibromids erfolgte in ganz analoger Weise wie die des akt. Bromids.

Auch hier wurden die beiden Zwischenprodukte vom Schmelzpunkt 82° und 36—38° erhalten. Durch Mischprobe konnte die Identität bestätigt werden. Da sich, wie schon angeführt, die aus dem akt. Bromid erhaltenen Körper als optisch inakt. erwiesen, so stimmten sie auch in ihrem optischen Verhalten überein.

Umsetzung des inakt. Dibromids mit überschüssigem Natriummethylat.

Zu der $1^1/_2$fachen Menge Natriummethylat wurde 1 Mol. Bromid allmählich eingetragen, worauf sofort Natriumbromidabscheidung erfolgte. Dann wurde noch 1—2 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Es wurde jetzt vom Natriumbromid abfiltriert, und nach dem Abdestillieren des Äthers mit Wasserdampf destilliert. Es ging ein farbloses Öl über, welches durch Ausäthern von der wäßrigen Lösung getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde im Vakuum fraktioniert.

Die Hauptfraktion, die bei 16 mm zwischen 124—128° siedete, wurde nun untersucht.

Analyse:

I. CO_2 = 0,2844 g, H_2O = 0,1029 g, Subst. = 0,1137 g.
C = 68,22 % H = 9,56 %.

II. CO_2 = 0,4561 g, H_2O = 0,1624 g, Subst. = 0,1818 g.
C = 68,43 % H = 9,99 %.

Nach diesen Analysendaten lag jedenfalls kein einheitliches Produkt vor. Beim Schütteln mit verdünnter Natronlauge ging ungefähr die Hälfte des Öls in Lösung. Nach nochmaligem Ausschütteln wurde vorsichtig vom ungelösten Öl abgehoben und 1) sowohl die alkalische Lösung wie 2) das in Natronlauge unlösliche Öl der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Zu 1):

Es ging ein leicht flüchtiges Öl über, welches zum größten Teil im Kühler erstarrte. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol erwies sich die Substanz durch seinen Schmelzpunkt bei 82° sowie durch eine Mischprobe identisch mit dem Umsetzungsprodukt des Dibromids mit mäßiger verdünnter Kalilauge.

Zu 2):

Der in Natronlauge unlösliche Teil destillierte mit Wasserdampf als vollkommen farbloses schwach nelkenartig riechendes Öl über. Da trotz langem Stehen keine Semicarbazonbildung eintrat und auch sonst keine charakteristischen Eigenschaften aufwies, wurde eine weitere Untersuchung aufgegeben.

Umsetzung des inakt. Tetrahydrocarvondibromids mit Natriumacetat.

15 g inakt. Dibromid wurden mit 60 g geschmolzenem Natriumacetat und 60 ccm Eisessig zwecks Bromwasserstoffabspaltung 1/4 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde zum Lösen des abgeschiedenen Bromnatriums die nötige Menge Wasser gegeben und mit Wasserdampf destilliert. Dabei ging ein stark nach Carvakrol riechendes Öl über, welches in Äther auf-

genommen und mit Pottasche getrocknet wurde. Nach dem Verdampfen des Äthers verblieb ein gelb gefärbtes Öl, welches unzersetzt bei 236—238° destillierte. Carvakrol 236—237°.

Durch weitere Eigenschaften zeigte es sich mit Carvakrol identisch:

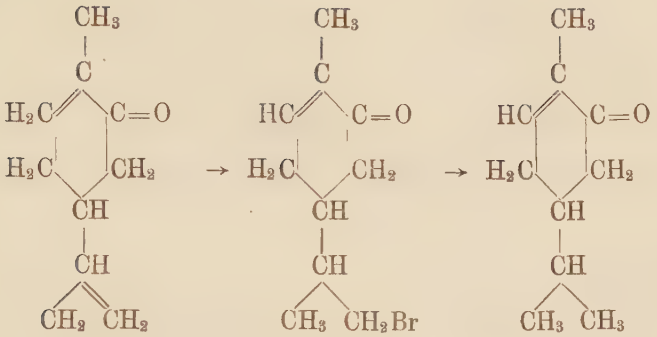
1. leicht löslich in Natronlauge,
2. gab mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine grüne Färbung.

B. Über das Carvotanaceton.

Theoretischer Teil.

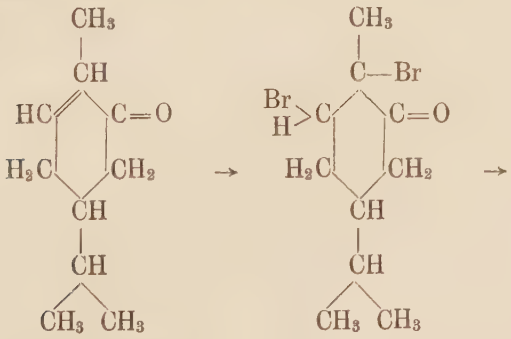
Das Carvotanaceton, auch Δ^6-Menthenon-2, ist dasjenige ungesättigte Keton der Carvonreihe, das am schwersten zugänglich ist. Das Carvotanaceton ist im Thujaöl enthalten und daraus zuerst von Wallach[1]) aus hochsiedenden Anteilen isoliert worden. Ferner gewann es Wallach[2]) durch Reduktion von Nitrophellandren. Semmler[3]) stellte es zuerst aus dem Thujon dar. In neuerer Zeit wurde es weiter von Wallach[4]) in Form seines Oxims durch direkte Reduktion von Carvoxim erhalten. Kötz[5]) erhielt es — wie ich bereits im ersten Teil meiner Arbeit berichtet habe — durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem Tetrahydrocarvonmonobromid. Harries[6]) konnte es schließlich aus Carvon bereiten, indem er das Carvon durch Anlagerung von Bromwasserstoff in das Hydrobromcarvon abwandelte. Durch gelinde Reduktion gelang es ihm, im Hydrobromcarvon das Bromatom durch Wasserstoff zu substituieren:

1) An. **275**, 183; An. **279**, 385, An. **336**, 38.
2) An. **336**, 31. 3) Ber. **27**, 895. 4) G. N. 1913, 241.
5) Kötz u. Steinhorst. Diss. 1910. 6) Ber. **34**, 1924.

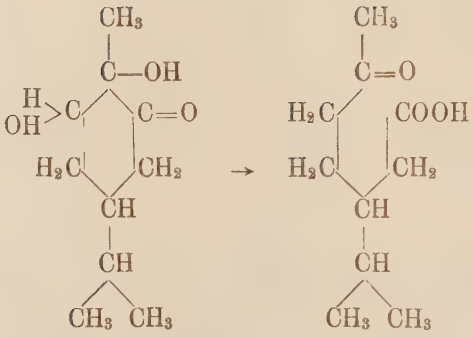


Carvon Hydrobromcarvon Carvotanaceton

Das nach der von Harries angegebenen Methode dargestellte, auf verschiedene Weise gereinigte und zuletzt aus dem Semicarbazon regenerierte d-Carvotanaceton, wurde jetzt in Eisessiglösung bromiert. Das Bromadditionsprodukt bildet ein schweres Öl, das nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Bei der nun folgenden Behandlung des so erhaltenen Bibromids mit verd. Kalilauge konnte man durch Austausch beider Bromatome gegen Hydroxyl vielleicht zu dem entsprechenden Glykol gelangen.

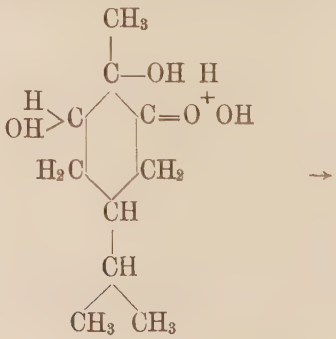


Carvotanaceton Bibromid



Ketonglykol Ketosäure

Statt des erwarteten Glykols erhielt ich in fast quantitativer Ausbeute eine Ketonsäure $C_{10}H_{18}O_3$, welche ich einwandsfrei als 2-Isopropylheptanon-5-säure identifizieren konnte. Der Übergang in die Ketosäure ist auch leicht verständlich, wenn man annimmt, daß sich in der Tat als erstes Zwischenprodukt das oben erwähnte Glykol bildet. Unter dem Einfluß der überschüssigen Kalilauge tritt sofort unter Wasseranlagerung Ringsprengung ein, wobei das Glykol in die entsprechende Glykolsäure übergeht. Letztere ist aber nicht beständig und liefert ihrerseits unter Wasseraustritt eine ungesättigte Oxysäure, die sich aber sofort in die Ketosäure umlagert.



$$CH_3CHOH—CHOHCH_2CH(C_3H_7)CH_2COOH$$
$$\downarrow$$
$$CH_3COH=CHCH_2CH(C_3H_7)CH_2COOH$$
$$\downarrow$$
$$CH_3COCH_2CH_2CH(C_3H_7)CH_2COOH$$

2-Isopropylheptanon-5-säure auch δ-Acetyl-β-isopropylvaleriansäure.

Leider gelang es nicht, weder das Glykol noch eins der andern Zwischenprodukte zu isolieren. Da nun die erste Umsetzung des Bibromids mit wäßrigem Kali 2—3 Stunden in der Kälte und darauf 1—2 Stunden bei 100° vorgenommen worden war, so war zu befürchten, daß sich das Glykol in der Wärme umgelagert hätte. Ein Versuch bei Zimmertemperatur zu schütteln, führte nicht zum Ziel, denn auch in diesem Fall hatte sich kein Glykol gebildet.

Die in guter Ausbeute entstandene aktive Ketonsäure $C_{10}H_{18}O_3$ wurde durch sein scharf bei 158—159° schmelzendes Semicarbazon, sowie durch sein schön kristallisierendes Oxim charakterisiert [1]). Wallach u. Challenger [1]) fanden für das Semicarbazon der akt. δ-Acetyl-β-isopropylvaleriansäure den Schmelzpunkt 155—156°.

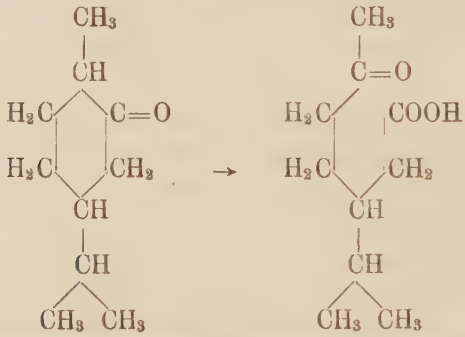
Um nun jeden Zweifel auszuschließen, wurde die optisch. akt. 2-Isopropylheptanon-5-säure auf einem andern Wege dargestellt und ein genauer Vergleich durchgeführt.

Die inakt. Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ ist bereits auf verschiedenen Wegen aus Tetrahydrocarvon gewonnen worden, so von Baeyer durch Einwirkung von Amylnitrit [2]) einerseits, durch Oxydation mit Caroschem [3]) Reagenz andererseits; dann von Wallach [4]) und Fresenius über

1) Dis. 1912. 2) Ber. **29**, 31. 3) Ber. **32**, 3629.
4) An. **323**, 330.

das Isoxim des inakt. Tetrahydrocarvons und von Wallach[1]) und Köhler durch direkte Oxydation mit Chromtrioxyd. Wallach[2]) u. Challenger erhielten sie zuerst bei der Reduktion der β-Thujaketonsäure in alkalischer Lösung mit Palladiumwasserstoff. Letztere stellten auch zum ersten Mal die akt. δ-Acetyl-β-isopropylvaleriansäure durch Oxydation des Tetrahydrocarvons dar.

Um aber einen genauen Vergleich durchzuführen, wurde die Oxydation sowohl des akt. wie auch des inakt. Tetrahydrocarvons wiederholt. Durch gelinde Oxydation nach Wallach[2]) u. Hugo Köhler mit Chromsäureanhydrid konnten die entsprechenden Ketonsäuren leicht erhalten werden.



Tetrahydrocarvon 2-Isopropylheptanon-2-säure

Um einen genauen Vergleich der beiden optisch verschiedenen Modifikationen der Ketosäure durchzuführen, wurden sie zunächst in die Semicarbazonsäure verwandelt. Das Semicarbazon der inakt. Ketosäure erwies sich durch seinen unscharfen Schmelzpunkt als nicht einheitlich, eine Beobachtung, die schon von Fresenius[3]) gemacht worden

1) An. **339**, 112. 2) Challenger Dis. 1912.
3) An. **323**, 330.

ist, dem es schließlich nach mühsamen Umkristallisieren gelang, zwei Modifikationen zu gewinnen, von denen der eine bei 138°, der andere bei 151—152° schmolz.

Die Semicarbazonsäure der akt. Ketosäure war vollkommen einheitlich und zeigte einen scharfen Schmelzpunkt bei 158—159°. Challenger[1]) gibt ihn etwas niedriger und zwar zu 156° an.

Eine Mischprobe mit dem Semicarbazon der aus dem akt. Carvotanacetondibromid durch Umsetzung mit verd. Kalilauge erhaltenen Säure $C_{10}H_{18}O_3$, zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Ein weiterer Identitätsbeweis für die beiden letzteren Ketonsäuren konnte durch einen Vergleich der Schmelzpunkte der Oximsäuren geliefert werden; beide zeigten nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol einen unscharfen Schmelzpunkt zwischen 60—63°; Challenger[2]) gibt ihn zu 61—63° an.

Nach weiterem Umkristallisieren aus Äther + Ligroin konnte ich jedoch die Beobachtung machen, daß eine bedeutende Schmelzpunktserhöhung eintrat; der höchste beobachtete Schmelzpunkt lag bei 87—89°. Damit war die Identität der aus dem akt. Carvotanacetondibromid erhaltenen Ketonsäure mit der akt. 2-Isopropylheptanon-5-säure zur Genüge erwiesen; und mir blieb nur noch übrig, den Vergleich zwischen den beiden optisch verschiedenen aus dem Tetrahydrocarvon gewonnenen Säuren weiter zu führen.

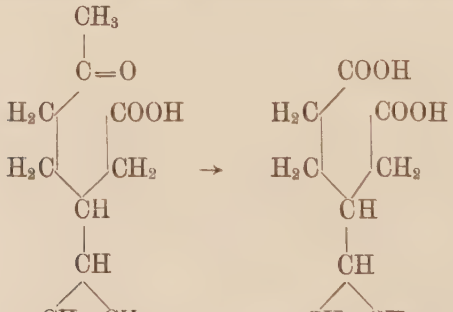
Zu diesem Zwecke wurden zunächst die freien Ketonsäuren aus dem Semicarbazon durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure regeneriert und zur Reini-

1) Dis. 1912. 2) Ebenda.

gung im Vakuum destilliert. Die inakt. δ-Acetyl-β-isopropylvaleriansäure erstarrte in einer Kältemischung kristallinisch und schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol + Ligroin in durchsichtigen Oktaedern bei 39—40°, von Baeyer[1]) fand ihn zu 40° resp. zu 38° und Fresenius[2]) gibt ihn zu 37—38° an.

Der Schmelzpunkt der akt. Ketosäure lag dagegen so niedrig, daß er nicht bestimmt werden konnte, wohl erstarrte sie in einer Kältemischung zu einer aus kleinen Nädelchen bestehenden Kristallmasse. Sofort beim Entfernen aus der Kältemischung verflüssigten sich aber die Kristalle. Challenger[3]) beschreibt die optisch akt. Säure als ein farbloses Öl, welches nach wochenlangem Stehen im Exsikkator, sowie durch Abkühlung nicht zum Festwerden zu bringen war.

Zur endgültigen Kontrolle wurden endlich die beiden Ketonsäuren durch Oxydation mit Kaliumhypobromit in die entsprechenden Bicarbonsäuren abgewandelt:



δ-Acetyl-β-isopropyl-valeriansäure → β-Isopropyladipinsäure

1) Ber. **29**, 31 u. Ber. **32**, 3629.
2) An. **323**, 330. 3) Dis. 1910.

Wallach[1]) u. Köhler stellten auf diesem Wege zuerst die inakt. β-Isopropyladipinsäure her und charakterisierten sie näher. Blanc[2]) hat ebenfalls die inakt. β-Isopropyladipinsäure erhalten, und zwar stellte er sie aus Isopropylglutarsäureanhydrid dar.

Die nun durch Oxydation mit Kaliumhypobromit erhaltene inakt. Dicarbonsäure war „eine schlecht kristallisierende Säure, die aus fast sämtlichen Lösungsmitteln als Öl herauskam, welches langsam erstarrte"; nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol Ligroin erhielt ich einen wenig scharfen Schmelzpunkt von 73 bis 75°, Wallach[3]) gibt ihn zu 75—76° an.

Die nach derselben Vorschrift durch Oxydation mit Hypobromit aus der akt. 2-Isopropylheptanon-5-säure erhaltene Dicarbonsäure zeigte keinen einheitlichen Schmelzpunkt. Nach längerem Umkristallisieren gelang es, eine bei 77—79° schmelzende Fraktion zu isolieren. Challenger[4]), der die akt. β-Isopropyladipinsäure zuerst untersucht hat, gibt an, daß die Säure zum großen Teil aus der inakt. Modifikation bestand, und daß er einen schwerlöslichen optisch aktiven Bestandteil vom Schmelzpunkt 85—87° gewonnen hatte, während der leicht lösliche Anteil vom S.-P. 65—70° inaktiv war.

---

1) An. **339**, 112.
2) Bull. Soc. Chem. 1908, I 295.
3) An. **339**, 112. 4) Dis. 1912.

Tabellarische Übersicht der Schmelzpunkte der akt. und inakt. δ-Acetyl-β-isopropylvaleriansäure ihrer Derivate sowie der β-Isopropyladipinsäure.

	aktiv	inaktiv
I. δ-Acetyl-β-isopropylvaleriansäure	Schmp. lag so niedrig, daß er nicht bestimmt werden konnte	39—40°
Semicarbazonsäure	158—159°	Zwei Modifikationen 137—138° und 151—152°
Oximsäuren	60—63°, durch mehrf. Umkristallisieren bis zu 87—89°	75—78°
II. β-Isopropyladipinsäure	77—79°, nicht ganz einheitlich	75—76°

Experimenteller Teil.

Darstellung des Carvotanacetons.

Um aus Carvon das Carvotanaceton zu bereiten, bediente ich mich der von Harries[1]) angegebenen Methode: 250 g käufliches d-Carvon wurden unter sehr guter Kühlung nach und nach mit 750 ccm gesättigter konz. Eisessigbromwasserstofflösung versetzt. Nach halbstündigem Stehen auf Eis gegossen, schied sich das Hydrobromcarvon als schweres Öl ab, und konnte abgehoben werden. Ausbeute c. 350—380 g.

Das Hydrobromcarvon wurde jetzt nach ausgearbeiteter Vorschrift mit Zinkstaub in methylalkoholischer Lösung reduziert. Nach beendeter Reaktion wurde in 2 % Salzsäure gegossen, das entstandene Gemisch von Carvon und Carvotanaceton (wie 4 : 1) ausgeäthert und nach dem Abdestillieren des Äthers mit Wasserdampf destilliert. Zur Trennung des Carvotanacetons vom beigemengten Carvon, eignet sich der leichte Übergang des letzteren in Carvakrol.

Dazu wurde das Gemisch nochmal mit Eisessigbromwasserstoff behandelt. Nach halbstündigem Stehen wurde auf Eis gegossen, der ätherische Auszug mit Na-

1) Ber. **34**, 1932.

triumbicarbonat durchgeschüttelt und der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers mit Wasserdampf destilliert. Um ganz reines Carvotanaceton zu erhalten, wurde diese ganze Operation einmal wiederholt.

100 g so erhaltene Flüssigkeit, die stark nach Carvakrol roch, wurde jetzt mit Semicarbazid behandelt. Erst nach längerem Stehen trat Semicarbazonbildung ein. Zur Befreiung von anhaftendem Carvakrol wurde das Semicarbazon erst mit verdünnter Natronlauge, dann mehrfach mit Wasser gewaschen. Aus heißem Alkohol umkristallisiert zeigte es den Schmelzpunkt 172°.

Das Semicarbazon ließ sich durch Oxalsäure glatt zerlegen. Beim Behandeln mit Wasserdampf löste es sich allmählich auf und das Carvotanaceton ging als schwach gefärbtes Öl über. Auf diese Weise erhielt ich ein ganz reines Produkt, welches bei 24 mm konstant bei 122° destillierte.

Darstellung des aktiven Carvotanacetondibromids.

20 g d-Carvotanaceton wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und zu der in Eis gekühlten Lösung tropfenweise die auf 2 Atome berechnete Menge Brom = 6,9 ccm unter Umschütteln hinzugefügt. Mit Eiswasser ausgeschüttelt, schied sich das Bromid als farbloses schweres Öl aus, welches mit Wasser und Sodalösung zur Entfernung der Essigsäure gewaschen wurde.

Umsetzung des akt. Bibromids mit verd. Kalilauge.

Das so erhaltene Bromadditionsprodukt wurde darauf mit der $1^1/_2$ fachen Menge 4 % Kalilauge in einem

Kupfergefäß 2—3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und zuletzt 1—2 Stunden bei 100° geschüttelt.

Wasserdampf führte jetzt unverändertes akt. Carvotanaceton über, was ich durch sein bei 173° schmelzendes Semicarbazon, sowie durch eine Mischprobe nachweisen konnte.

Untersuchung des alkalischen Rückstandes.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation war rot gefärbt und reagierte noch alkalisch. Er wurde jetzt durch ein nasses Filter gegossen und mit Äther und Chloroform ausgeschüttelt. Der Auszug hinterließ geringe Mengen eines braunen Öls, das sich am Kupferdraht als bromhaltig erwies. Die Menge war aber so gering, daß sie für weitere Untersuchungen nicht in Frage kam.

Versuch das Ketoglykol $C_{10}H_{18}O_3$ zu isolieren.

Wie angegeben wurde das Carvotanacetondibromid 2—3 Stunden bei Zimmertemperatur und darauf 1—2 Stunden bei 100° geschüttelt. Nun lag es nahe, anzunehmen, daß sich das ev. gebildete Glykol in der Wärme in die 2-Isopropylheptanon-5-säure umgewandelt hatte. Um nun darüber Klarheit zu erhalten, wurden 20 g Dibromid acht Tage bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Nachdem alles Bromid in Lösung gegangen war, wurde die alkalische Lösung durch ein nasses Filter gegossen, mit Äther und darauf mit Chloroform extrahiert. Der Auszug hinterließ nur wenig eines braunen Öls, welches mehrmals mit Wasser digeriert und filtriert wurde. Das Filtrat wurde nun wieder mit Chloroform ausgeschüttelt. Diesmal hinterblieb eine Spur eines gelben Öls, das aber

wasserunlöslich war, infolgedessen kein Glykol sein konnte.

Akt. δ-Acetyl-β-isopropylvaleriansäure aus akt. Carvotanacetondibromid.

Als Hauptprodukt der Umsetzung erhielt ich beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit eine Ketosäure, die durch Ausäthern von der wäßrigen Lösung getrennt wurde. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieb in guter Ausbeute die Säure als dickflüssiges braunes Öl.

Darstellung der Semicarbazonsäure.

5 g Ketosäure wurden in wenig Eisessig gelöst und mit der gleichen Menge Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in wäßriger Lösung versetzt. Nach kurzem Stehen fiel ein schwach gelb gefärbtes Semicarbazon aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und auf Ton getrocknet. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol schmolz das Semicarbazon bei 158—159°.

Analyse:

CO_2 = 0,2662 g, H_2O = 0,1053 g, Subst. = 0,1333 g.

C = 54,46 %, H = 8,84 %.

Ber. auf $C_{11}H_{21}O_3N_3$ [$C_{10}H_{18}O_3$]:

C = 54,28 %, H = 8,70 %.

Eine Mischprobe mit der Semicarbazonsäure der akt. 2-Isopropylheptanon-5-säure ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Darstellung der akt. Oximsäure.

Die Ketosäure ließ sich nach einer von Wallach angegebenen Vorschrift glatt oximieren. 3 g der durch Destillation im Eikolben gereinigten Ketosäure, wurden mit der genau berechneten Menge Natriummethylat und einem geringen Überschuß an Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und sich selbst überlassen. Nach längerem Stehen fiel das Oxim ölig aus, begann aber bald zu erstarren. Aus verdünntem Methylalkohol kristallisierte es in Form von schönen Nadeln und zeigte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol einen unscharfen Schmelzpunkt 60—63°, bei weiterem Umkristallisieren aus Ligroin-Äther trat eine bedeutende Schmelzpunktserhöhung ein und zwar konnte als höchster Schmelzpunkt 87—89° beobachtet werden. Auch die Oximsäure ergab mit dem Oxim der von mir auf anderer Weise dargestellten akt. 2-Isopropylheptanon-5-säure keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die akt. Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ aus dem akt. Dibromid.

Durch kurzes Erwärmen mit der zehnfachen Menge einer Schwefelsäure 1 : 3 auf 40—50° wurde aus dem Semicarbazon die Ketosäure in ganz reinem Zustand regeneriert. Endlich wurde noch zwecks weiterer Reinigung im Vakuum übergetrieben.

Silbersalz:

Angewandt 0,1550 g Substanz.

Gefunden Ag = 0,0572 g, Ag = 36,90 %.

Ber. auf $C_{10}H_{17}O_3Ag$: Ag = 36,82 %.

Vergleich der akt. und inakt. δ-Acetyl-β-isopropyl-valeriansäure, dargestellt durch Oxydation des Tetrahydrocarvons.

Die inakt. Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ ist wie oben angegeben schon auf verschiedenen Wegen dargestellt worden. Sowohl die akt. wie inakt. Säure erhält man sehr leicht durch gelinde Oxydation mit Chromtrioxyd des akt. resp. inakt. Tetrahydrocarvons.

Je 5 g des Ketons wurden mit 15 ccm Schwefelsäure 1 : 3 unter schwacher Kühlung übergossen, und eine Auflösung von 4,5 g Chromtrioxyd in wenig Wasser langsam zugegeben. Darauf wurde die Mischung auf der Schüttelmaschine noch einige Stunden durchgeschüttelt bis die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe angenommen hatte. Nachdem durch Wasserdampf unangegriffenes Keton entfernt worden war, wurde der Rückstand ausgeäthert.

Semicarbazonsäuren.

Die Semicarbazone fielen zunächst ölig aus, erstarrten aber sehr bald zu einer harten schwach grün gefärbten Masse. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methylalkohol zeigte die inakt. Semicarbazonsäure keinen glatten Schmelzpunkt; ein Teil schmolz bei etwa 136—138° und der Rest bei 150—153°; ein Zeichen, daß kein einheitliches Semicarbazon vorlag; Fresenius[1]) gelang es die Semicarbazonsäure in zwei Anteile zu zerlegen, von denen der eine bei 137—138° und der andere bei 151—152° schmolz.

1) An. **323**, 329.

Das Semicarbazon der akt. Ketonsäure dagegen war vollkommen einheitlich und schmolz scharf bei 158—159°; Challenger[1]) gibt den Schmelzpunkt zu 155—156° an.

Wie schon vorhin erwähnt, erwies sich die akt. Semicarbazonsäure durch eine Mischprobe als vollkommen identisch mit dem Semicarbazon der aus d-Carvotanacetondibromid erhaltenen Säure $C_{10}H_{18}O_3$; wohl trat aber eine Schmelzpunktsdepression mit der inakt. Semicarbazonsäure ein.

Darstellung der akt. Oximsäure.

Die nach oben angegebener Vorschrift erhaltene akt. Oximsäure zeigte nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol den Schmelzpunkt 61—63°; durch weiteres Umkristallisieren aus Äther-Ligroin ließ er sich ebenfalls beträchtlich in die Höhe treiben.

Analyse:

$CO_2 = 0{,}4745$ g, $H_2O = 0{,}1915$ g, Subst. 0,2188 g.

C = 59,16 % H = 9,78 %.

Ber. auf $C_{10}H_{18}O_2NOH$: C = 59,65 % H = 9,52 %.

Darstellung der freien akt. und inakt. Ketonsäuren $C_{10}H_{18}O_3$.

Aus der inakt. Semicarbazonsäure konnte v. Baeyer[2]) durch Verseifen mit Kalilauge die freie Ketonsäure vom Schmelzpunkt 40° isolieren. Später zeigten Wallach u. Köhler[3]), daß sich das Semicarbazon auch glatt durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf 40—50° zerlegen ließ. Ich fand nun diese Beobachtung auch bei akt. Ketonsäure voll bestätigt.

1) Dis. 1912. 2) Ber. **32**, 3629, 3) An. **339**, 113.

Die inakt. Säure erstarrte nach der Destillation im Eikolben in einer Kältemischung kristallinisch. Nach dem Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Benzol + Ligroin lag der Schmelzpunkt bei 39—40°; v. Baeyer[1]) fand 38° (bzw. 40°), Fresenius[2]) 37—38°.

Die aus dem Semicarbazon regenerierte akt. 2-Isopropylheptanon-5-säure ging bei der Destillation im Vakuum bei 14 mm Druck zwischen 180 u. 186° als farbloses Öl über. Die akt. Säure erstarrte in einer Kältemischung bald zu einer aus kleinen Nädelchen bestehenden Kristallmasse, die sich aber bei gewöhnlicher Temperatur sofort wieder verflüssigten. Challenger[3]), der die akt. δ-Acetyl-β-isopropylvaleriansäure auf demselben Wege wie ich gewonnen hat, beschreibt sie als ein farbloses Öl, welches weder durch Stehen im Exsikkator, noch durch Abkühlung zum Festwerden gebracht werden konnte. Auf jeden Fall ist eine bedeutende Abweichung der Schmelzpunkte der beiden optisch verschiedenen Säuren unverkennbar.

Das Silbersalz der akt. Säure.

Analyse:

Angewandt 0,2092 g.

Gef. Ag = 0,0774 g Ag = 36,99 %

Ber. auf $C_{10}H_{17}O_3Ag$ Ag = 36,82 %

Abbau der Ketonsäuren $C_{10}H_{18}O_3$ zur β-Isopropyladipinsäure $C_9H_{16}O_4$ mittels Hypobromit.

Wallach und Köhler[4]) führten zuerst die inakt. 2-Isopropylheptanon-5-säure durch Oxydation mit Hypo-

1) Ber. **32**, 3629. 2) An. **323**, 330. 3) Dis. 1912.
4) An. **339**, 113.

bromit in die inakt. β-Isopropyladipinsäure über. 5 g Ketosäure wurden in wenig Natronlauge gelöst und mit Kaliumhypobromit — frisch dargestellt durch Eintragen von 4,5 ccm Brom in eine stark gekühlte Lösung von 18 g Kali in 350 ccm Wasser — geschüttelt. Sofort begann die Abscheidung von Bromoform und Tetrabromkohlenstoff. Nach mehrstündigem Stehen, zuerst bei 0°, dann bei gewöhnlicher Temperatur, war die Reaktion beendet. Die alkalische Lösung wurde zunächst mit Äther ausgeschüttelt, dann nach Zusatz von etwas schwefliger Säure angesäuert und die entstandenen Dicarbonsäuren in Äther aufgenommen. In beiden Fällen blieb nach dem Abdestillieren des Äthers ein schwach gelb gefärbtes Öl, welches man in einer Kältemischung durch Umrühren mit einem Glasstab zum Kristallisieren bringen konnte.

Die so erhaltene inakt. β-Isopropyladipinsäure war eine schlecht kristallisierende Säure, die aus sämtlichen Lösungsmitteln zunächst als Öl herauskam, das erst langsam fest zu werden begann. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol + Ligroin schmolz die inakt. Dicarbonsäure unscharf bei 73—75°, Wallach gibt an 75—76°.

Die akt. β-Isopropyladipinsäure, die nach demselben Verfahren durch Oxydation der Ketosäure aus Carvotanacetondibromid mit Hypobromit hergestellt wurde, erstarrte ebenfalls in der Kälte zu einem weißen Kristallbrei. Nach längerem Umkristallisieren aus Benzol + Ligroin erhielt ich eine nicht ganz einheitlich schmelzende Fraktion bei 77—79°. Challenger, der die akt. β-Isopropyladipinsäure näher untersucht hat, zeigte, daß die Säure aus einem Gemisch der akt. und inakt. Modifika-

tion bestand; von der die akt. Modifikation einen Schmelzpunkt von 85—87° ergab.

Silbersalz.

CO_2 = 0,2146 g, H_2O = 0,0726 g, Subst. = 0.2154 g.
C = 27,16 % H = 3,76 %.

Angewandt 0,1814 g Substanz.
Gef. Ag = 0,0968 g Ag = 53,37 %.

Ber. auf $C_9H_{14}O_4Ag_2$	Gefunden:
C = 26,87 %	C = 27,16 %
H = 3,51 %	H = 3,76 %
Ag = 53,70 %	Ag = 53,37 %.

C. Über das Verhalten der Dibromide aus Carvenon und Bihydrocarvon gegen Kali.

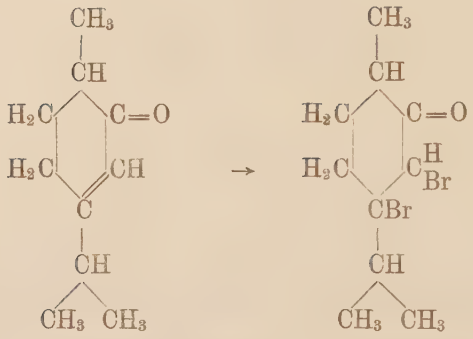
Theoretischer Teil.

1. Das Carvenon.

Um einen Vergleich der verschiedenen Dibromide der Carvonreihe durchzuführen, wurden schließlich noch das Carvenon- und das Dihydrocarvondibromid mit Kalilauge geschüttelt. Bei diesen Umsetzungen trat besonders stark der Einfluß der Stellung des Broms zu Tage.

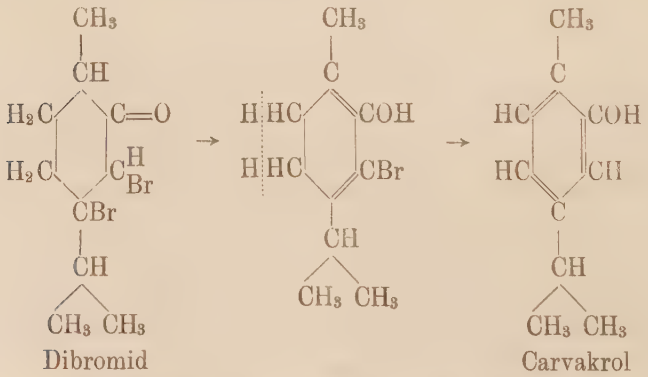
Solche Untersuchungen sind bereits im hiesigen Laboratorium von Wallach und Woodman unternommen und von mir nur des Vergleiches halber wiederholt und zum großen Teil bestätigt worden.

Das Bromadditionsprodukt des Carvenons bildete ein schweres Öl, welches nicht zur Kristallisation zu bringen war.



Carvenon Bibromid

Bei der Behandlung des Bromids mit verdünnter Kalilauge ging es fast quantitativ in Carvakrol über. Dieser Vorgang läßt sich leicht erklären durch zweimalige Bromwasserstoffabspaltung, Umlagerung der Doppelbindung und Enolisierung:

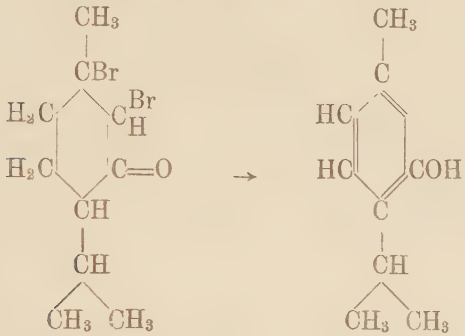


Dibromid Carvakrol

Dies Ergebnis war für mich nicht erstaunlich, nachdem von Wallach und Hallstein[1]) bereits ganz ana-

1) Hallstein, Dis. 1914.

log der Übergang von Δ^1-Menthenondibromid in Thymol konstatiert und erklärt worden ist:



Δ^1-Menthenondibromid Thymol

Während es nun beim Δ^1-Menthenonbibromid gelang neben Thymol ein kristallisiertes Monobromketon zu isolieren, konnte das erwartete feste analoge Bromid beim Carvenondibromid nicht festgestellt werden.

2. Das aktive Bihydrocarvon.

Bekanntlich gibt es vom Dihydrocarvon zwei verschiedene Bibromide.

Versetzt man nämlich Bihydrocarvon in Eisessig mit Brom, so erhält man das gewöhnliche Bromadditionsprodukt, welches beim Fällen mit Eiswasser ein schweres Öl bildet, das aber nicht zum Kristallisieren zu bringen ist.

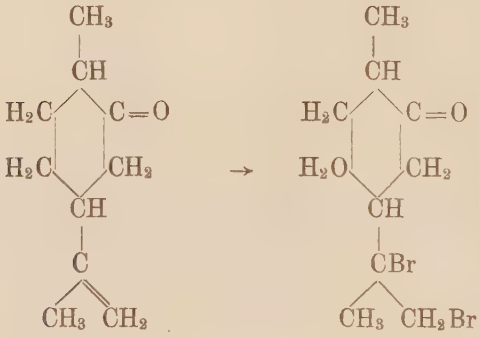
„Löst man dagegen das Keton in seinem doppelten Volumen Eisessigbromwasserstoff[1]) und fügt allmählich unter Kühlung die berechnete Menge Brom zu, so erhält

1) Ann. 279, 388.

man — auf Eis gegossen — ein festes Bromid, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 70—71° schmilzt."

a. Das flüssige Bromid.

Über die Konstitution des Bromadditionsproduktes bestehen natürlich keine Zweifel:



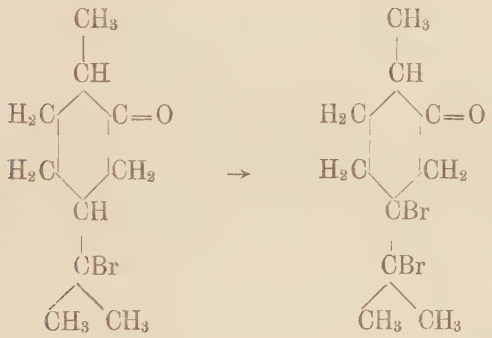
Dihydrocarvon Dibromid

Beim Schütteln des Dibromids mit verdünnter Kalilauge konnte kein einheitliches neues Produkt gefaßt werden. Neben verhältnismäßig viel unangegriffenem Keton, konnten noch Carvenon, Carvakrol und ein bromhaltiges Produkt beobachtet werden. Eigentümlich ist die Bildung des Carvenons; die Entstehung von Carvakrol findet auch in diesem Fall ihre Erklärung in zweimaliger Bromwasserstoffabspaltung, Enolisierung in Umlagerung der Äthylenbindung. Das bromhaltige Produkt, welches von Woodman als ein Monobromketon ausgesprochen worden ist, war nicht interessant genug, als daß es sich verlohnte, näher untersucht zu werden.

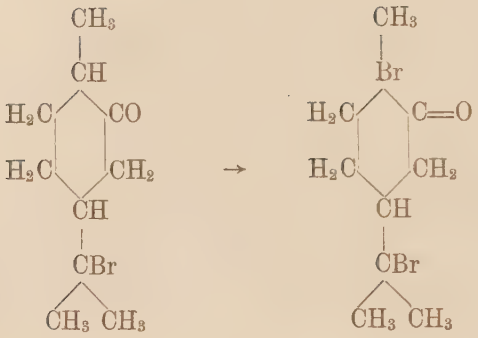
b. Das kristallisierte Dibromid.

Ganz anders wie das flüssige verhielt sich das kristallisierte Dibromid. Für die Konstitution des Bromids kommen zwei Möglichkeiten in Betracht.

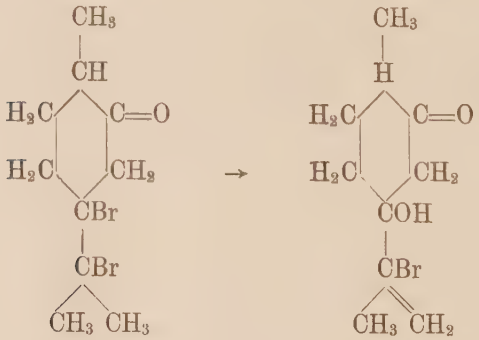
Einmal kann das eine angelagerte Bromatom auf den Stellungseintritt des zweiten Bromatoms einen Einfluß ausüben und bei der folgenden Substitution das zweite Bromatom in seine Nähe dirigieren, also vornehmlich in Stellung 4:



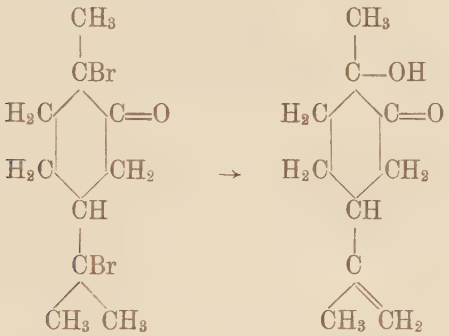
oder aber es kann sich, — wie es bei gesättigten Ketonen gewöhnlich der Fall ist — der Angriff des Broms auf die der Carbonylgruppe benachbarten Wasserstoffatome richten und analog wie beim Tetrahydrocarvon und beim Menthon würde das zweite Brom in Stellung 1 oder 3 treten, wobei 1 wohl jedenfalls bevorzugt werden wird:



Es wurde vorläufig davon abgesehen, die Frage der Konstitution des Bromids zu lösen, doch nach den Erfahrungen, die gerade in letzter Zeit über Bromsubstitution bei gesättigten Ketonen gemacht worden sind, darf mit ziemlicher Sicherheit der zweite Fall als richtig angenommen werden. Die Umwandlungsprodukte des Bromids sind bereits von Woodman eingehend studiert worden. Neben Carvakrol konnte er ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Oxyketon feststellen, dem er gemäß seiner Annahme der Stellung des Broms folgende Konstitution zuschreibt:



Richtiger dürfte es aber sein, die Stellung der Hydroxylgruppe in 1 anzunehmen:



Es muß aber nochmals betont werden, daß die Frage vorläufig noch unentschieden bleibt. Vielleicht würde eine systematische Untersuchung der Verhältnisse — von mir im Interesse anderer wichtigerer Versuche unterlassen — Klarheit schaffen.

Experimenteller Teil.

1. Das Carvenon.

Darstellung des Carvenondibromids.

Je 20 g Carvenon wurden in Eisessig unter Kühlung mit Eiswasser ziemlich schnell bromiert und sofort auf Eis gegossen, wobei das Dibromid als schweres Öl ausfiel, welches nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Durch Waschen mit verd. Natronlauge und mit Wasser wurde die Essigsäure entfernt.

Umsetzung des Dibromids mit verd. Kalilauge.

Das erhaltene Bromadditionsprodukt wurde 3 Tage bei Zimmertemperatur mit der $1^1/_2$ fachen Menge 4 % Kalilauge geschüttelt. Dabei war ein schweres Öl entstanden, das aber nicht fest wurde.

Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterließ ein schweres braunes Öl, welches jetzt mit Wasserdampf behandelt wurde. Dabei ging ein schwach gelb gefärbtes Öl über,

das mit Semicarbazid reagierte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol kristallisierte das Semicarbazon in glimmerartigen Blättchen vom Schmelzpunkt 200—202°. Eine Mischprobe mit Carvenonsemicarbazon ergab keine Schmelzpunktserniedrigung und identifizierte es so als Semicarbazon des unangegriffenen Ketons. Der bei der Wasserdampfdestillation verbleibende Rückstand erwies sich durch die Beilsteinsche Probe als bromhaltig und bestand jedenfalls neben Carvakrol aus verschiedenen bromhaltigen Produkten.

Untersuchung der alkalischen Flüssigkeit.

Die alkalische Flüssigkeit wurde jetzt angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde fraktioniert. Die Hauptmenge ging unzersetzt bei 236—238° über.

Durch weitere Eigenschaften erwies es sich als Carvakrol:

1) durch den Geruch,
2) löslich in Natronlauge,
3) gab mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine grüne Färbung,
4) durch den Siedepunkt (Carvakrol bei 236—237°).

2. Das d-Bihydrocarvon.

a) Das flüssige Bromadditionsprodukt.

Darstellung des Dibromids.

40 g Keton wurden unter Eiskühlung nach und nach mit der auf 2 Atome berechneten Menge Brom versetzt.

Darauf wurde in Eiswasser gegossen, wobei sich das Bromid als schweres Öl abschied. Zur Entfernung der Essigsäure wurde es mehrfach mit Wasser und Soda gewaschen. Selbst nach längerem Stehen war es nicht zum Erstarren zu bringen.

Umsetzung des Dibromids mit verd. Kalilauge.

Das gewaschene und abgehobene Bromadditionsprodukt wurde mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge 4 % Kalilauge geschüttelt und zwar 2—3 Stunden kalt und darauf 1—2 Stunden bei 100°.

Nach beendeter Umsetzung wurde aus dem Kupfergefäß mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Öl wurde mit Äther ausgeschüttelt und mit Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde fraktioniert.

I. Fraktion 220—223° Ausbeute 4 g.
II. Fraktion 227—228° Ausbeute 4 g.
III. Fraktion 230—234° Ausbeute 3 g.

I. Fraktion.

Der bei 220—223° übergehende Anteil wurde mit Natriumacetat und Semicarbazidchlorhydrat versetzt. Nach kurzem Stehen fiel das Semicarbazon aus, welches nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 190—191° schmolz. Durch eine Mischprobe mit dem Semicarbazon des Dihydrocarvons erwies es sich als mit letzterem identisch — also als unverändertes Ausgangsmaterial.

II. und III. Fraktion.

Die II. und III. Fraktion ergab ebenfalls nach längerem Stehen ein Semicarbazon. Da es aber noch stark verschmiert war, wurde es zur Reinigung mit Soda neutralisiert und mit Wasserdampf die Verunreinigungen abgetrieben. Darauf wurde mit Schwefelsäure 1 : 2 stark angesäuert und das Keton rein regeneriert. Von Neuem mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt, trat sofort Semicarbazonbildung ein. Aus Methylalkohol kristallisierte es in schönen glimmertartigen Blättchen vom Schmelzpunkt 200—201°. Semicarbazon vom Carvenon 200—201°. Eine Mischprobe mit dem Carvenonsemicarbazon ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Untersuchung des alk. Rückstandes.

1) Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde zunächst alkalisch ausgeäthert; der Auszug hinterließ ein schweres braunes Öl, welches sich am Kupferdraht als bromhaltig erwies, aber nicht näher untersucht wurde.

2) Nach dem Ansäuern wurde ein braunes Öl mit Äther ausgeschüttelt. Durch den Geruch, sowie durch andere weitere charakteristischen Eigenschaften konnte es als Carvakrol identifiziert werden.

b) Das feste Dibromid.

Darstellung des kristallisierten Bibromids.

50 g Bihydrocarvon wurden in seinem doppelten Volumen konz. Eisessigbromwasserstoffsäure gelöst und

darauf allmählich unter Kühlung mit Eiswasser die berechnete Menge Brom zugefügt. Auf Eis gegossen, fiel das Bromid sofort fest aus, ohne Umkristallisieren, wurde es sofort weiter behandelt.

Umsetzung des krist. Dibromids mit verd. Kalilauge.

60 g rohes Bromid wurden mit der $1^1/_2$ fachen Menge 4 % Kalilauge drei Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach beendeter Umsetzung wurde die alkalische Lösung durch ein nasses Filter gegossen. Mit Wasserdampf destillierte geringe Mengen eines gelb gefärbten Öls über.

Dann wurde der Rückstand auf dem Wasserbad eingeengt, bis der Geruch nach Carvakrol verschwunden. Zu langes Eindampfen ist aber schädlich, weil dann das Oxyketon zum Teil verharzt. Nun wurde noch einmal filtriert und mehrfach mit Äther und Chloroform ausgeschüttelt.

Der Auszug hinterließ ein schweres, dickes braun gefärbtes Öl, welches zur Trennung von beigemengtem Carvakrol mehrfach mit viel Wasser etwas eingeengt wurde.

Schließlich erhielt ich ein dickes gelbes Öl, welches im Vakuum unzersetzt bei 14 mm von 145—150° überging.

Eigenschaften:

1) schweres Öl, in Wasser ziemlich löslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig,
2) gegen Permanganat ungesättigt,
3) leicht löslich in Natronlauge,

4) gab mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat kein Semicarbazon,
5) gab beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure Carvakrol,
6) begann nach langem Stehen zu kristallisieren, leider reichte die Menge des festen Produktes nicht zu einer Analyse, und bei einem zweiten Versuch, gelang es trotz langem Stehen, nicht das Oxyketon fest zu erhalten.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Jessen, evang. Konfession, wurde am 27. Oktober 1892 als Sohn des Landmannes Nicolaus Jessen in Steinberg, Kreis Flensburg, geboren. Nach erhaltenem Elementarunterricht besuchte ich während der Jahre 1907—1912 die Oberrealschule in Flensburg, die ich dann mit dem Reifezeugnis verließ.

Um Chemie zu studieren, bezog ich zunächst 2 Semester die Universität zu Kiel. Im Sommer 1913 besuchte ich die Universität zu Freiburg. Oktober 1913 setzte ich meine Studien in Göttingen fort, wo ich zuerst beide Verbandsexamina ablegte, und am 28. Juli 1915 das Rigorosum bestand.

Ich habe die Vorlesungen und Praktika folgender Herren besucht:

In Kiel: Dieterici, Harries, Johnsen, Mumm Rügheimer.

In Freiburg: Himstedt, Meigen, v. Schulze-Gävernitz.

In Göttingen: Borsche, Kötz, Landau, Riecke †, Tammann, Wallach.

Allen meinen verehrten Lehrern bin ich zu stetem Danke verpflichtet.